

硫化矿捕收剂——硫氨基酯的合成探析*

周继亮, 钟宏

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要 硫氨基酯是硫化矿石的优良浮选捕收剂。对硫氨基酯的卤代烷酯化法、一氯乙酸酯化法、一步催化合成法、异硫氰酸酯醇解法四种合成方法作了比较详细的分析和介绍, 认为四种合成方法各有优缺点, 仍待寻求工艺简单、经济、环保的合成方法。

关键词 硫氨基酯; 合成; 浮选药剂

中图分类号: TD923+.13 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2003)01-0031-03

Syntheses of Thionocarbamates, a Series of Collectors for Sulfide Ore

ZHOU Ji-liang, ZHONG Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thionocarbamates are excellent flotation collectors for sulfide ore. The authors introduced in detail its four syntheses methods including esterification from alkyl halide, esterification from chloric acetic acid, one-step catalytic syntheses and alcoholysis from isothiocyanate. By comparison, the authors considered that every method has its own merits and demerits. It is necessary for seeking some economical syntheses methods with simply technique, low pollution.

Key words: thionocarbamates; syntheses; flotation reagent

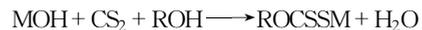
1 前言

硫氨基酯是指具有通式 $\text{ROCSNHR}'$ 的一类化合物, 可以看作是黄药的衍生物(由烷基胺 -RNH 取代了黄原酸 ROCSSH 中的巯基); 通常为油状液体, 有特殊气味, 在水中溶解度较小^[1]。它作为一种优良的硫化矿浮选药剂, 具有以下特点^[2]: 对硫化铜矿、铜离子活化了了的闪锌矿和金的捕收能力较强, 而对硫化铁等一些硫化矿物的捕收能力很弱, 因而在铜硫、金硫及锌硫浮选分离中表现出良好的选择性; 可在弱碱性条件下使用, 减少了石灰用量, 从而有利于硫浮选和硫精矿过滤; 用药量少、易起泡; 因而广泛用于各种铜矿、金矿、铅锌矿的浮选。

2 合成方法

2.1 卤代烷酯化法^[3]

这种方法是传统的生产硫氨基酯的方法, 先用碱、二硫化碳和醇反应生成黄原酸盐(黄药), 这一反应步骤是一个放热反应, 故反应器要有散热设备; 得到的黄原酸盐再与氯代烷反应生成中间体烷基黄原酸酯, 烷基黄原酸酯经过胺解便可得到产品硫氨基酯; 具体的反应步骤可用下面的方程式表示:



以上方程式中 M 代表碱金属, R 及 R' 代表 1~6 个

* 收稿日期: 2002-05-27; 修回日期: 2002-09-04

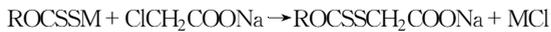
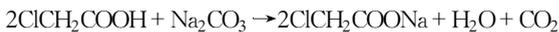
作者简介: 周继亮(1974-)男, 湖南郴州人, 研究生, 研究方向为有机合成及精细化工。

碳原子烷基。

用此法生产硫氨基酯有一个最佳物料摩尔比,即(CS₂:MOH:ROH:CH₃Cl:R'NH₂)为1:1.135:4.0:1.01:1.01。从节省设备投资费用角度考虑,以上反应均可在同一反应器里进行:在35~50℃间,由脂肪醇、碱金属的氢氧化物和二硫化碳反应不少于30min,生成黄原酸盐,这一反应步骤的温度必须严格控制,以防止副产物三硫代碳酸盐的形成,得到的黄原酸盐再与氯代烷在40~55℃反应30min生成中间体烷基黄原酸酯,其中所用的氯代烷一般为一氯甲烷,而不用长碳链的氯代烷,这是因为若用长碳链的氯代烷,则后面反应所生成的副产物硫醇与产物硫氨基酯的分离比较困难;接着在15~50℃引进低级烷基胺与上步反应生成的中间体烷基黄原酸酯反应,这一反应步骤温度不能太高,这是因为反应物低级烷基胺的沸点比较低,反应完成后将副产物硫醇与产物分离,得到油状物产品,不过产品中所需的硫氨基酯含量只有50%~90%,其余的不纯物可能是二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯、三硫代碳酸酯等。可见,用此方法生产硫氨基酯,对设备及酯化温度要求较高,有副反应发生,产物也不易提纯。

2.2 一氯乙酸酯化法^[4]

此方法是用氯乙酸钠代替方法一中的卤代烷与黄原酸盐反应,生成黄原酸酯,再胺解,得到产物硫氨基酯,具体的反应步骤可用下面的方程式表示:



先用碳酸钠中和一氯醋酸水溶液到pH值为8,加入黄药(可用常规方法由碱、醇、二硫化碳反应合成)搅拌后放置过夜,加入烷基胺水溶液,再过夜,用醋酸酸化,然后用乙醚萃取产品,使之与巯基乙酸分离,蒸去乙醚得到“硫氨基酯”类捕收剂,反应中所用的氯乙酸钠的用量应严格控制,不得过量,因为过量后,它不仅会与反应中生成的HSCH₂COONa发生反应生成S(CH₂COONa)₂,还可以与R'NH₂反应生成R'NHCH₂COONa,这会影 响产品的纯度及回收率。

一氯乙酸酯化法为目前工业上普遍采用的方法,优点是产品的纯度及回收率均较高,缺点是副产的含巯基化合物废水难以处理,易造成环境污染。

戴洪义、王美君等人^[5],以异丙基黄原酸钠、氯乙酸、一乙胺为原料,考察了反应温度、反应时间及原料配比对回收率的影响,通过控制反应条件,制备出回收率达到95%以上、纯度大于96%的乙硫氨基酯。杨海燕等人^[6]报道了改进的生产硫氨基酯的工艺流程(见图1)。

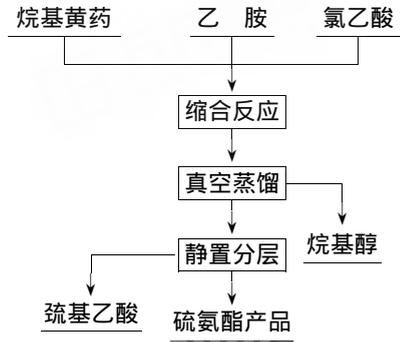


图1 一氯乙酸酯化法制硫氨基酯工艺流程

此工艺适用于以多种烷基黄药为原料进行的硫氨基酯生产,采用真空蒸馏既避免了产品的高温氧化,又避免水洗过程中硫氨基酯与水中铁离子络合形成有色物质的可能性,使所得产品色泽较浅,产品质量优良,达到工业标准要求。

2.3 一步催化合成法

黄药与低级烷基胺,在可溶性镍盐或钯盐催化下直接合成硫氨基酯,具体的反应式为:



美国专利^[7]详细介绍了此合成方法:在反应温度为70~80℃,反应时间为8~12h,物料摩尔比(黄药:低级烷基胺)为1:(1.2~2),催化剂用量为黄药的1%~2%(摩尔比)的反应条件下,可以得到纯度在98%以上的硫氨基酯。该方法工艺简单,但所用催化剂NiSO₄或PdCl₂等溶于水,使它的回收和重复使用很困难,镍盐或钯盐价格比较昂贵,这进一步增加了它的生产成本,且有大量的工业废水污染环境;这限制了它在工业上的推广应用。国内外对此合成方法的研究主要集中在催化剂的选择及制备上,唐林生等人^[8]通过大量研究,发现廉价的含硫化合物A为有效的催化剂,当乙基黄原酸钠:二甲胺:A=1:1.2:0.1(摩尔比),反应温度为60℃、反应时间为2h时,O-乙基-N,N-二甲基硫氨基酯(ZL4020)的合成回收率达89%以上,该化合物的浮选性能略优。

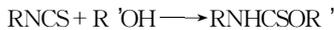
于 Z-200(O-异丙基-N-乙基硫氨基酯),但其合成成本仅为 Z-200 的一半。

2.4 异硫氰酸酯醇解法

中间体异硫氰酸酯的合成方法很多^[9],美国专利^[10]是以有机卤化物与碱金属硫氰酸盐反应来生成异硫氰酸酯,异硫氰酸酯再与醇反应,从而得到产品硫氨基酯,详细的合成工艺过程为:将碱金属硫氰酸盐溶于水,加入相转移催化剂,使其与有机相中的有机卤化物 RX 反应,具体的反应式为:



然后加热升温,使硫氰酸酯异构化为异硫氰酸酯,接着静置分层,将水相与有机相分离后,再将有机相升温,减压蒸出残留的水和有机卤化物,加入含水量极低的脂肪醇,在氨基甲酸乙酯催化剂作用下,使醇与异硫氰酸酯反应,生成产物硫氨基酯:



上述技术是一种比较有效的制备硫氨基酯类化合物的方法,不过存在如下缺点:工艺比较复杂,过程不连续,硫氰酸酯向异硫氰酸酯的异构化反应不易彻底进行,限制了产品产率的提高,在水相与有机相分离的过程中,有毒中间体异硫氰酸酯容易与水一起夹带排出,使操作环境恶化,并对环境保护构成危害。栾和林等人^[11,12]针对上述缺点采用一步合成法制备硫氨基酯,工艺较简单,并有效地改善了工作环境,污染比较小,产品的纯度及产率高,其特征在于:在合成过程中采用最终与异硫氰酸酯反应生成硫氨基酯的多碳醇作为溶剂溶解硫氰酸盐,并在整个反应中以该多碳醇作为均相介质。

3 结束语

以上四种合成方法各有优缺点。一条工艺上比较简单,经济上比较合理,又符合环境保护要求的硫氨基酯合成方法,值得我们去探索和实践。

参考文献:

- [1] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1986: 229-230.
- [2] 唐林生,等. 新型硫氨基酯 ZL 4020 浮选性能的研究[J]. 矿冶工程, 1996, 16(3): 26.
- [3] Guy H. Harris, Concord. Process for the manufacture of dialkyl thiocarbamates[P]. US. 2691635. 1954-10-12.
- [4] 朱建光,朱玉霜. 浮选药剂[M]. 长沙:中南矿冶学院科技情报科, 1982: 44-45.
- [5] 戴洪义,等. 乙硫氨基酯的制备[J]. 现代化工, 1999, 19(1): 27-29.
- [6] 杨海燕,等. 硫氨基浮选药剂生产工艺的改进[J]. 陕西化工, 1999, 28(1): 42-43.
- [7] Bishop, Marshall D., Bartlesville, OK. Catalytic synthesis of thionocarbamates from xanthates and amines[P]. U. S. : 5041599. 1991-08-20.
- [8] 唐林生,等. O-乙基-N,N-二甲基硫氨基酯的催化合成及浮选性能[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(3): 33-34.
- [9] 王玉炉. 异硫氰酸酯的合成[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 1989(4): 74-77.
- [10] Lewellyn, Morris. Bridgeport, CT. Process for the preparation of N-alkyl-O-alkyl thionocarbamate[P]. U. S. : 4482500. 1984-11-13.
- [11] 栾和林,等. 一种硫代氨基甲酸酯类化合物的制备方法[P]. 中国专利: CN1153774A. 1997-07-09.
- [12] 栾和林. 新型捕收剂 PAC 系列产品的研制与应用[J]. 有色金属(选矿部分), 1998(3): 33-39.

从铀矿石硫化精矿中回收 Cu、Ni、Co 和 Mo

印度研究者对铀矿石混合浮选硫化矿精矿进行了实验室焙烧试验。该硫化矿含有 11% Cu、7% Ni、0.4% Co 和 3% Mo。焙烧温度在 773~923K 间变动,保温时间为 4~6h,加入 0~14% 石英,碱金属硫酸盐为 0~6%。试验结果表明,对回收 Ni 和 Co 的影响因素为温度、加入碱量及其相互作用,温度对回收 Cu 影响最大。在用水浸出焙砂时,溶液 pH

值为 3。部分 Mo 为进入浸出母液,因为在弱酸度条件下,焙烧产生的 MoO₃ 不易溶解。为回收 Mo,在焙烧前添加 12% 的 Li₂SO₄,焙烧 823K 时间延长至 4h,并对浸出渣碱浸进一步回收 Mo。试验中各有价元素总回收率分别达到 Cu98%、Ni65%、Co93%、Mo93%。

南方冶金学院许孙曲 供稿